

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : B01D 71/52, C08L 71/00, C08J 5/22, H01M 8/02, B01J 39/18, B01D 61/14, 61/42	A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/27513 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. Mai 2000 (18.05.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/08084 (22) Internationales Anmeldedatum: 26. Oktober 1999 (26.10.99) (30) Prioritätsdaten: 198 51 498.0 9. November 1998 (09.11.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): AXIVA GMBH [DE/DE]; D-65926 Frankfurt am Main (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SOCZKA-GUTH, Thomas [DE/DE]; Sophie-Reinheimer-Strasse 12, D-65719 Hofheim (DE). FRANK, Georg [DE/DE]; Stäudach 164, D-72074 Tübingen (DE). BAURMEISTER, Jochen [DE/DE]; Wiesenredder 15a, D-24340 Eckernförde (DE). PAWLIK, Jürgen [DE/DE]; Geierskopfweg 18, D-65931 Frankfurt (DE). KNAUF, Rüdiger [DE/DE]; Amselweg 2a, D-65582 Aull (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, CN, CZ, IN, JP, KR, MX, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>
(54) Title: POLYMER COMPOSITION, MEMBRANE CONTAINING SAID COMPOSITION, METHOD FOR THE PRODUCTION AND USE THEREOF (54) Bezeichnung: POLYMERZUSAMMENSETZUNG, MEMBRAN ENTHALTEND DIESE, VERFAHREN ZU DEREN HERSTEL- LUNG UND DEREN VERWENDUNG (57) Abstract <p>Disclosed is a composition containing 30-95 wt.% sulphonated aromatic polyether ketone with an ion exchanger capacity of 1.3-4.0 meq (-SO₃H)/g polymer, and 0.5-70 wt.% polybenzimidazol. The inventive composition can be processed into membranes like the PEK-type of sulphonated polyether ketone. Preferably, said membranes are used in fuel cells.</p> (57) Zusammenfassung <p>Beschrieben wird eine Zusammensetzung, enthaltend 30-99,5 Gew.-% eines sulfonierten aromatischen Polyetherketons, das eine Ionenaustauscherkapazität von 1,3 bis 4,0 meq (-SO₃H)/g Polymer aufweist, und 0,5-70 Gew.-% eines Polybenzimidazols. Diese Zusammensetzung läßt sich, ebenso wie ein sulfoniertes Polyetherketon vom Typ PEK zu Membranen verarbeiten, welche vorzugsweise in Brennstoffzellen zum Einsatz kommen.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidtschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Beschreibung

Polymerzusammensetzung, Membran enthaltend diese, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Polymerzusammensetzung, die sich insbesondere zur Herstellung von Membranen eignet sowie den Einsatz dieser Membranen in Brennstoffzellen, Hochleistungskondensatoren, Dialysegeräten und der Ultrafiltration.

10

Brennstoffzellen sind elektrochemische Energieumwandler, die sich besonders durch ihren hohen Wirkungsgrad auszeichnen. Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen (nachstehend PEM genannt) zeichnen sich unter den verschiedenen Arten von Brennstoffzellen durch ihre hohe Leistungsdichte und ihr geringes Leistungsgewicht aus.

15

Herkömmliche Brennstoffzellen arbeiten in der Regel mit Membranen auf der Basis von fluorhaltigen Polymeren, beispielsweise mit dem Material Nafion®.

20

Für die Kommerzialisierung der Brennstoffzellentechnologie insbesondere für Anwendungen in größerem Maßstab ist es notwendig, die Herstellkosten der zum Einsatz kommenden Materialien zu reduzieren ohne daß dabei eine Einbuße an Leistungsfähigkeit gegenüber den herkömmlich verwendeten Materialien in Kauf genommen werden muß.

25

Protonenleitende Membranen auf Basis von sulfonierten Polyetherketonen sind bekannt, beispielsweise aus einem Bericht Artikel von A. Steck in Proc. 1st Inter. Symp. On New Materials For Fuel Cell Systems, Montreal 1995, pp 74. oder aus einem Artikel von C.A. Linkous et al. in Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 23, No. 7, pp. 525-9 (1998).

30

In den WO-A-96/29359 und WO-A-96/29360 werden Polymerelektrolyte aus sulfonierten aromatischen Polyetherketonen und die Herstellung von Membranen

aus diesen Materialien beschrieben.

In der EP-A-0152161 werden überwiegend aus der Wiederholungseinheit -O-Ar-CO-Ar- bestehende Polyetherketone (nachfolgend PEK genannt) und daraus hergestellte geformte Gebilde beschrieben.

5

Sulfonierte, streng alternierende Polyetherketone mit der Wiederholungseinheit -O-Ar-CO-Ar- werden in J. Polym. Sci.: Vol. 23, 2205-2222, 1985 beschrieben. Der Aufbau der Polyetherketone geschieht hier durch elektrophilen, und nicht wie in EP-A-0152161 beschrieben, durch nucleophilen Angriff. Die Polymeren wurden durch Sulfurtrioxid unter Verwendung von Triethylphosphat in Dichlorethan sulfoniert. Eine weitere, in dieser Literaturstelle verwendete Sulfonierungsmethode ist die Chlorsulfonierung mit Chlorsulfonsäure. Allerdings wird bei dieser Methode, abhängig vom Grad der Sulfonierung, auch ein Abbau des Molekulargewichtes beobachtet. Es schließt sich die Amidierung des Säurechlorides an. Als mögliches Einsatzgebiet derartiger Polymere wird die Verwendung als Ionenaustauscher oder als Entsalzer angegeben. Der Einsatz in Brennstoffzellen wird nicht beschrieben. Eigenschaftsprofile, die den Einsatz in Brennstoffzellen nahelegen, kommen ebenso nicht vor.

20

Membranen aus homogenen Polymerlegierungen auf Basis von sulfonierten, aromatischen Polyetherketonen, Polyethersulfonen und einem dritten, hydrophilen Polymer sind aus der EP-A-0688824 auch für den Einsatz in elektrochemischen Zellen erwähnt.

25

Aus der WO-A-98/07164 sind Mischungen aus hochmolekularen Säuren (beispielsweise sulfonierten Polyetherketonen) und hochmolekularen Basen (beispielsweise Polybenzimidazolen) bekannt. Allerdings werden hier nicht die notwendigen Eigenschaftskombinationen aufgezeigt, die erst einen Betrieb in der Brennstoffzelle möglich machen. Auch zielt die dort beschriebene Erfindung auf einen wasserfreien Leitfähigkeitsmechanismus ab, der durch die Wechselwirkung Säure/Base zustande kommt, und der deshalb einen Einsatz dieser Materialien bei Temperaturen über 100° C unter Normaldruck möglich macht.

30

Die Anwendung von Polybenzimidzolen in der Brennstoffzelle wird bereits von Savinell et al. in J. Electrochemical Soc., 141, 1994, S. L46-L48 beschrieben. Mischungen von verschiedenen Polymeren mit Polybenzimidazolen sind ebenfalls bekannt, z.B. aus der US-A-5,290,884.

5

Die Eignung aromatischer, nicht fluorierter Polymerer, wozu auch aromatische Polyetherketone gehören, für den Einsatz in Brennstoffzellen wird in der Literatur in Frage gestellt (A. Steck, Proc. 1st Inter. Symp. On New Materials For Fuel Cell Systems, Montreal 1995, pp 74).

10

Die Eigenschaften von polymeren Materialien durch die Beimischung von weiteren Komponenten zu verändern ist ein allgemein bekanntes Verfahren. Allerdings ist das Eigenschaftprofil von Polymermischungen nur schwer vorherzusehen. Es wird bezweifelt, daß es irgendeine Theorie gibt, die die komplexe Natur von Polymer-Polymer-Wechselwirkungen widerspiegelt (Macromolecules, Vol. 16, 1983, p 753-7).

15

Mit der Erfindung werden Zusammensetzungen bereitgestellt, aus denen leistungsfähige Membranen aus kostengünstigen Materialien hergestellt werden können. Mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen wird darüber hinaus ein Material bereitgestellt, daß die Leistungsfähigkeit der herkömmlich eingesetzten fluorierten Standard-Materialien übertrifft. Ferner wird mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ein Material bereitgestellt, aus dem sich Membranen mit guten mechanischen Eigenschaften und gleichzeitig ausgezeichneter Protonenleitfähigkeit herstellen lassen.

20

25

Diese Eigenschaftskombination ist nicht zu erwarten gewesen und tritt bei anderen Polymermischungen nicht auf. So findet man beispielsweise von Zusammensetzungen aus sulfoniertem Polyetherketon und Polyethersulfon, daß bereits die Zugabe von geringen Mengen an Polyethersulfon zu einem deutlichen Absinken der Protonenleitfähigkeit der Membranen aus diesem Material führt.

30

Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen enthaltend 30 - 99,5 Gew.%

eines sulfonierten aromatischen Polyetherketons, das eine Ionenaustauscherkapazität von 1,3 bis 4,0 meq (-SO₃H)/g Polymer) aufweist, und 0,5-70 Gew.% eines Polybenzimidazols.

5 Die Ionenaustauscherkapazität (nachstehend auch „IEC“ genannt) wird durch Elementaranalyse des gewaschenen und getrockneten Polymeren durch die Bestimmung des Verhältnisses von Kohlenstoff zu Schwefel (C/S-Quotient) ermittelt.

10 Unter aromatischen Polyetherketonen werden im Rahmen dieser Erfindung alle Polymere verstanden, die Struktureinheiten -Ar-O- und -Ar-CO- aufweisen, worin Ar für einen aromatischen Rest steht. Diese Struktureinheiten können auf verschiedene Art und Weise miteinander verknüpft sein, insbesondere in p-Stellung. Gemäß dem allgemeinen Sprachgebrauch bezeichnet man die erste Einheit als „E“ (Ether) und die zweite Einheit als „K“ (Keton). Je nach Abfolge der Ether- und Ketoneinheiten
15 unterscheidet man z.B zwischen PEK, PEEK, PEKK oder PEEKK-Typen. Alle diese Polymertypen sind vom Begriff Polyetherketone im Sinne dieser Erfindung umfaßt. Bei den erfindungsgemäß zum Einsatz kommenden sulfonierten aromatischen Polyetherketonen kann es sich um beliebige Polymere handeln, beispielsweise um PEEK, PEKK, PEEKK oder insbesondere um PEK, solange diese die oben definierte
20 Ionenaustauscherkapazität aufweisen.

Besonders bevorzugt werden Zusammensetzungen, bei denen das sulfonierte Polyetherketon die wiederkehrende Einheit der Formel I aufweist

25
$$-[Ar^1-O-Ar^2-CO]- \quad (I),$$

worin Ar¹ und Ar² unabhängig voneinander zweiwertige aromatische, gegebenenfalls mit ein oder mehreren unter Einsatzbedingungen inerten einwertigen organischen Gruppen substituierte Reste sind, und wobei zumindest ein Teil der Reste Ar¹ und Ar² mit Resten der Formel -(SO₃)_wM substituiert ist, wobei M ein Metallkation der
30 Wertigkeit w, ein Ammoniumkation oder insbesondere Wasserstoff ist, und w eine ganze Zahl bedeutet, insbesondere 1 oder 2. M ist vorzugsweise ein Kation eines

Alkali- oder Erdalkalimetalls.

5 Bedeuten irgendwelche Reste zweiwertige aromatische Reste, so handelt es sich dabei um ein- oder mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffreste oder um heterocyclisch-aromatische Reste, die ein oder mehrkernig sein können. Im Falle von heterocyclisch-aromatischen Resten weisen diese insbesondere ein oder zwei Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatome im aromatischen Rest auf.

10 Mehrkernige aromatische Reste können miteinander kondensiert sein oder über C-C-Bindungen oder über Brückengruppen, wie -O-, -S-, -CO-, -SO₂- oder -C_nH_{2n}- miteinander verbunden sein, wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 10 bedeutet.

15 Bei den zweiwertigen aromatischen Resten können die Valenzbindungen sich in para- oder in vergleichbarer koaxialer oder paralleler Position oder in meta- oder in vergleichbarer gewinkelter Position zueinander befinden.

Die Valenzbindungen, die in koaxialer oder parallel zueinander befindlicher Stellung stehen, sind entgegengesetzt gerichtet. Ein Beispiel für koaxiale, entgegengesetzt gerichtete Bindungen sind Biphenyl-4,4'-en-Bindungen. Ein Beispiel für parallel, 20 entgegengesetzt gerichtete Bindungen sind die Naphthalin-1,5- oder -2,6-Bindungen, während die Naphthalin-1,8-Bindungen parallel gleichgerichtet sind.

Beispiele für bevorzugte zweiwertige aromatische Reste Ar¹ und Ar², deren Valenzbindungen sich in para- oder in vergleichbarer koaxialer oder paralleler 25 Position zueinander befinden, sind einkernige aromatische Reste mit zueinander para-ständigen freien Valenzen, insbesondere 1,4-Phenylen, oder zweikernige kondensierte aromatische Reste mit parallelen, entgegengesetzt gerichteten Bindungen, insbesondere 1,4-, 1,5- und 2,6-Naphthylen, oder zweikernig über eine C-C Bindung verknüpfte aromatische Reste mit koaxialen, entgegengesetzt 30 gerichteten Bindungen, insbesondere 4,4'-Biphenylen.

Die Valenzbindungen, die sich in meta- oder in vergleichbarer gewinkelter Position

zueinander befinden, sind gewinkelt angeordnet.

Beispiele für bevorzugte zweiwertige aromatische Reste Ar^1 und Ar^2 , deren Valenzbindungen sich in meta- oder in vergleichbarer gewinkelter Position zueinander befinden, sind einkernige aromatische Reste mit zueinander meta-
ständigen freien Valenzen, insbesondere 1,3-Phenylen, oder zweikernige kondensierte aromatische Reste mit zueinander gewinkelt gerichteten Bindungen, insbesondere 1,6- und 2,7-Naphthylen, oder zweikernig über eine C-C Bindung verknüpfte aromatische Reste mit zueinander gewinkelt gerichteten Bindungen, insbesondere 3,4'-Biphenylen.

Bevorzugte Reste Ar^1 und Ar^2 sind 1,3-Phenylen oder insbesondere 1,4-Phenylen.

Die aromatischen Reste der erfindungsgemäß zum Einsatz kommenden Polymeren können mit inerten Gruppen substituiert sein. Darunter sind Substituenten zu verstehen, die die ins Auge gefaßte Anwendung nicht negativ beeinflussen.

Beispiele für solche Substituenten sind Alkyl-, Alkoxy-, Aryl-, Amino-, Alkohol-, Ether, Sulfonyl-, Phosphonyl-, Acyl-, Nitro-, Carbonsäure-, Carbonsäureester oder Carbonsäure-amidgruppen oder Halogen.

Unter Alkylgruppen sind verzweigte oder vorzugsweise geradkettige Alkylreste zu verstehen, beispielsweise Alkyl mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen., insbesondere Methyl.

Unter Alkoxygruppen sind verzweigte oder vorzugsweise geradkettige Alkoxyreste zu verstehen, beispielsweise Alkoxyreste mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen, insbesondere Methoxy.

Unter Aminogruppen sind Reste der Formel $-NH_2$, $-NHR^1$ oder $-NR^1 R^2$ zu verstehen, worin R^1 und R^2 unabhängig voneinander Alkyl- oder Arylreste, vorzugsweise Methyl, darstellen.

Unter Alkoholgruppen sind Reste der Formel $-OH$ zu verstehen.

Unter Ethergruppen sind Reste der Formel R^1-O- zu verstehen, worin R^1 die oben angegebene Bedeutung besitzt.

5

Unter Sulfonylgruppen sind Reste der Formel $-SO_2R^1$ zu verstehen, worin R^1 die oben definierte Bedeutung besitzt.

10

Unter Phosphonylgruppen sind Reste der Formel $-P(OR^3)_3$ zu verstehen, worin die Reste R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl oder Aryl sind.

Unter Acylgruppen sind Reste der Formel $-CO-R^3$ zu verstehen, worin R^3 die oben definierte Bedeutung besitzt.

15

Unter Carbonsäuregruppen sind Reste der Formel $-COOH$ zu verstehen.

Unter Carbonsäureestergruppen sind Reste der Formel $-COOR^1$ zu verstehen, worin R^1 die oben definierte Bedeutung besitzt.

20

Unter Carbonsäureamidgruppen sind Reste der Formel $-CONH_2$, $-CONHR^1$ oder $-CONR^1R^2$ zu verstehen, worin R^1 und R^2 die oben definierte Bedeutung besitzen.

Bedeutet irgendwelche Reste Halogen, so handelt es sich dabei beispielsweise um Fluor, Brom oder insbesondere um Chlor.

25

Bevorzugt werden Zusammensetzungen, worin Ar^1 und Ar^2 Naphthylen oder insbesondere Phenylene sind.

30

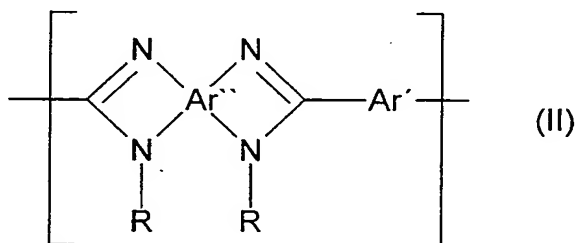
Bevorzugt werden Zusammensetzungen, worin Ar^1 und Ar^2 mit ein bis vier Amino-, Alkohol-, Ether-, Alkyl-, Aryl-, Sulfonyl-, Phosphonyl-, Acyl-, Nitro-, Carbonsäure-, Carbonsäureester und/oder Carbonsäureamidgruppen substituiert sind und/oder worin die Stickstoffatome des Polybenzimidazols mit diesen Gruppen substituiert

sind.

Besonders bevorzugt werden Zusammensetzungen, worin das sulfonierte Polyetherketon eine Ionenaustauscherkapazität von 1,6 bis 2,9 meq (-SO₃H)/g Polymer) aufweist.

5

Unter Polybenzimidazolen werden im Rahmen dieser Erfindung alle Polymere verstanden, die wiederkehrenden Struktureinheiten der Formel II aufweisen,



10

worin Ar'' ein vierwertiger aromatischer Rest, Ar' ein zweiwertiger aromatischer Rest und R Wasserstoff oder ein einwertiger inerter organischer Rest ist.

15

Bei den zweiwertigen aromatischen Resten Ar' kann es sich wie bei Ar¹ und Ar² um ein- oder mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffreste oder um heterocyclisch-aromatische Reste, die ein- oder mehrkernig sein können, handeln. Bei Ar' können sich die Valenzbindungen in para- oder in vergleichbarer koaxialer oder paralleler Position oder in meta- oder in vergleichbarer gewinkelter Position zueinander befinden. Beispiele für Reste Ar' sind bereits weiter oben bei der Beschreibung der Reste Ar gegeben worden.

20

Bevorzugte Reste Ar' sind 1,3-Phenylen oder insbesondere 1,4-Phenylen.

25

Bei den vierwertigen aromatischen Resten Ar'' kann es sich ebenfalls um ein- oder mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffreste oder um heterocyclisch-aromatische Reste, die ein- oder mehrkernig sein können, handeln. Bei Ar'' sind die Valenzbindungen jeweils paarweise so angeordnet, daß sich die beiden Imidazolringe ausbilden können.

Vorzugsweise befinden sich die jeweils zwei Valenzbindungen in ortho-Position zueinander und diese Paare wiederum befinden sich in gegenüberliegender Position am aromatischen Ring oder am Ringsystem.

Beispiele für bevorzugte Reste Ar'' sind Phen-1,2,4,5-ylen, oder Biphen-3,4,3',4'-ylen.

Weitere Polybenzimidazole und bevorzugte Reste Ar'' und Ar' sind in der US-A-5,290,884 beschrieben, deren Beschreibung als Teil der vorliegenden Beschreibung gilt.

Die aromatischen Reste Ar' und/oder Ar'' der erfindungsgemäß zum Einsatz kommenden Polybenzimidazole können mit inerten Gruppen substituiert sein. Darunter sind Substituenten zu verstehen, die die ins Auge gefaßte Anwendung nicht negativ beeinflussen. Beispiele dafür sind weiter oben bereits für die sulfonierten Polyetherketone bereits aufgezählt.

Besonders bevorzugt wird ein Polybenzimidazol der Formel II, worin Ar Phen-1,2,4,5-ylen oder Biphen-3,4,3',4'-ylen ist, Ar' 1,3- oder 1,4-Phenylen bedeutet und R Wasserstoff ist.

Besonders bevorzugt sind Zusammensetzungen, worin der Anteil des Polybenzimidazols in Abhängigkeit vom Sulfonierungsgrad des sulfonierten Polyetherketons ausgewählt wird. Es wurde gefunden, daß es ein optimales Mischungsverhältnis zwischen sulfoniertem Polyetherketon und Polybenzimidazol gibt, das abhängig von der Ionenaustauscherkapazität des verwendeten Polyetherketons ist. Membranen, die aus derartigen Polymermischungen hergestellt wurden, weisen eine optimale Eigenschaftskombination zwischen E-Modul bei 80°C in Wasser, Quellverhalten bei 80°C und Protonenleitfähigkeit auf.

Für sulfonierte PEK-Typen der Formel I wurde gefunden, daß der Anteil des Polybenzimidazols in Abhängigkeit vom Sulfonierungsgrad des sulfonierten Polyetherketons vorzugsweise nach folgender Formel III ausgewählt werden sollte:

Gewichtsprozent Polybenzimidazol = $9,4 \times - 12,4 \pm (9,4 \times - 12,4) \times 0,5$ (III).

5 Dabei bedeutet x die Ionenaustauscherkapazität des sulfonierten Polyetherketons in meq (-SO₃H)/g Polymer.

10 Das Molekulargewicht der in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zum Einsatz kommenden Polymeren muß ausreichend sein, daß die Ausbildung von Polymerlösungen möglich ist, aus denen Formkörper, vorzugsweise Membranen ausgebildet werden können.

15 Die sulfonierten Polyetherketone weisen vorzugsweise Molekulargewichte (Zahlenmittel) im Bereich von 45.000 - 70.000 g/Mol auf, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie in NMP mit Salzen unter Polystyrol-Eichung.

Die Polybenzimidazole weisen vorzugsweise eine intrinsische Viskosität im Bereich von 0,8 - 1,2, gemessen bei 25°C, auf.

20 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich besonders gut zur Herstellung von Membranen mit hervorragenden Gebrauchseigenschaften. Die Erfindung betrifft auch Membranen enthaltend die oben definierten Zusammensetzungen.

25 Die erfindungsgemäßen Membranen weisen üblicherweise eine Dicke von größer gleich 5 µm, vorzugsweise von mehr als 10 µm, besonders bevorzugt von 10 bis 100 µm. Für Anwendungen in der Brennstoffzelle beträgt die Dicke der Membranen in der Regel wenigstens 30 µm, für Anwendungen als Dielektrikum in Kondensatoren beträgt die Dicke der Membranen in der Regel wenigstens 5 µm.

30 In Abhängigkeit von der gewünschter Dicke der Membran kommen vorzugsweise Polymerlösungen mit unterschiedlicher Viskosität zum Einsatz. Für Membranen von 5 bis 50 µm Dicke verwendet man vorzugsweise Polymerlösungen mit einer

5 Viskosität von 500 bis 2000 mPas (gemessen bei 80°C in einer Lösung der Polymeren in dem betreffenden Lösungsmittel). Für Membranen von 10 bis 100 µm Dicke verwendet man vorzugsweise Polymerlösungen mit einer Viskosität von 1500 bis 5000 mPas (gemessen bei 80°C in einer Lösung der Polymeren in dem betreffenden Lösungsmittel).

10 Die so hergestellten Membranen wurden vor allem im Hinblick auf ihre mechanische Stabilität im trockenen und im naßen Zustand, ihre Protonenleitfähigkeit und ihre Leistungen in der Brennstoffzelle überprüft.

Es wurde gefunden, daß sich die erfindungsgemäßen Membranen durch hervorragende elektrische Eigenschaften auszeichnen. Dazu zählen eine Ionenleitfähigkeit von nicht unter 50 mS/cm (gemessen in Kontakt mit flüssigem Wasser bei Raumtemperatur mit Hilfe der 4-Pol Impedanzspektroskopie bei einem Phasenwinkel $|\Theta| < 1^\circ$).

Es wurde gefunden, daß die Protonenleitfähigkeit bei hervorragenden mechanischen Eigenschaften im Bereich von 120-200 mS/cm bei 80°C liegt (gemessen mit Impedanzspektroskopie in 4-Pol-Technik in reinem Wasser).

20 Die erfindungsgemäßen Membranen zeichnen sich durch hervorragende mechanische Eigenschaften aus. Dazu zählen ein E-Modul im trocknen Zustand bei 23°C und 50% rel. Feuchte von mindestens 600 MPa, ein E-Modul in Wasser bei 60°C von mindestens 90 MPa, ein E-Modul in Wasser bei 80°C von mindestens 50 MPa und eine Reißdehnung von über 200 %. Die E-Module wurden dabei jeweils als Steigung der Tangente bei 1,2 MPa bestimmt.

30 Es wurde also gefunden, daß eine Erhöhung der mechanischen Stabilität eintritt. So steigt das im Wasser festgestellte E-Modul (Steigung der Tangente bei 1,2 MPa) bis auf einen Wert von 350 N/mm² bei 80°C an. Das im Vergleich dazu bei reinen Materialien festgestellte E-Modul betrug lediglich 4-5 N/mm². Erstaunlicherweise sind bei Mischungen mit PES und PEEK (IEC 1,54 mmol/g Polymer) keine solchen Verhältnisse gefunden worden.

Die erfindungsgemäßen Membranen zeichnen sich ferner durch hervorragende Kochwasserbeständigkeit aus. So wurde gefunden, daß erfindungsgemäßen Membranen auf Basis von sulfoniertem PEK nach einer 72-stündigen Behandlung in kochendem Wasser bei 100°C mechanisch stabil blieben.

5

Die erfindungsgemäße Membran weist vorzugsweise einen Restgehalt an Lösungsmittel von weniger als 0,5 Gew.% auf.

10

Es wurde gefunden, daß Membranen aus sulfonierten PEEK mit einem IEC ab 1,5 meq (-SO₃H)/g (Polymer) (auf Basis von Victrex 450 PF) in kochendem Wasser nur für etwa 2-3 Stunden stabil sind. Überraschenderweise sind Membranen aus sulfonierten Polyetherketonen, z.B. auf Basis von Victrex PEK mit einem vergleichbarem IEC, in kochendem Wasser für mehr als 50 h stabil. Die Erfindung betrifft daher auch ein Polyetherketon vom Typ PEK, das eine Ionenaustauscherkapazität von 1,3 bis 4,0 meq (-SO₃H)/g Polymer) aufweist sowie eine daraus hergestellte Membran.

15

20

Ferner wurde gefunden, daß die infolge des Fehlens von -O-Ar-O- Einheiten elektronenarme Struktur des Polyetherketon-Polymerrückgrates besonders geeignet für Brennstoffzellenanwendungen zu sein scheint.

25

Sulfonierte Polyetherketone mit der Wiederholungseinheit -O-Ar-CO-Ar- lassen sich derzeit im technischen Maßstab bis etwa zu einem IEC von 4,0 meq (-SO₃H)/g (Polymer) herstellen.

30

Es wurde gefunden, daß Membranen aus solchen hochsulfonierten Polymeren oder Membranen aus Zusammensetzungen enthaltend solche hochsulfonierte Polymere und Polybenzimidazole besonders für Brennstoffzellen mit niedriger oder keiner Befeuchtung, aber auch für sogenannte Super-Caps, also Kondensatoren mit extrem hoher Kapazität zum Einsatz kommen können. Ferner kann die Membran in der Elektrodialyse oder in der Ultrafiltration angewendet werden. Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der Membranen für diese Anwendungen.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der oben beschriebenen Membranen. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß

- 5 a) eine Lösung enthaltend 30 - 99,5 Gew.% eines Salzes eines sulfonierten Polyetherketons und 0,5-70 Gew.% eines Polybenzimidazols durch Auflösen der beiden Polymeren in einem geeigneten organischen Lösungsmittel, insbesondere Dimethylsulfoxid, N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid oder N-Methyl-2-pyrrolidon hergestellt wird, und
- 10 b) diese Lösung nach an sich bekannten Verfahren, wie Gießen, Rakeln, Sprühen oder Schleudern zu einer Membran verformt wird.

Mischungen von Polybenzimidazolen und sulfonierten Polyetherketonen neigen, durch die vorhandene Säure-Base Wechselwirkung zur spontanen Gelation und

15 können daher auch bei erhöhter Temperatur nicht oder nur schwer zu flächigen Gebilden wie Membranen weiterverarbeitet werden.

Eine homogene Lösung von sulfonierten Polyetherketonen und Polybenzimidazolen kann man durch Einsatz der Salze, vorzugsweise der Li-, Na-, K- und

20 Ammoniumsalze, der Sulfonsäuren und Polybenzimidazol in trocknen organischen Lösungsmitteln, bevorzugt DMSO, DMF, DMAc, NMP, herstellen. Die so erhaltene Lösung des Blends kann auf einen Träger aufgebracht werden und bei Temperaturen bis zu 160°C getrocknet werden.

Trotz des beschriebenen Umweges über die Salze der Sulfonsäure ist die

25 beschriebene Herstelltechnik von großem Interesse, da mit dieser Membranen mit der Eigenschaftskombination hohe Protonenleitfähigkeit und hohes E-Modul bei 80°C in Wasser sowie geringem Quellverhalten hergestellt werden können.

Phaseninversionsmembranen für den Einsatz in der Ultrafiltration werden

30 üblicherweise durch Einbringen der Lösung des Polymers oder des Polymergemisches (z.B. sulfoniertes PEK/PBI in NMP oder in DMAc) und Ausfällen in einem Nicht-Lösungsmittel (z.B. Wasser) hergestellt.

Die Membran wird üblicherweise durch Konditionieren mit einer verdünnten Säure, bevorzugt eine verdünnte Mineralsäure, wie einer 0,1 - 20 % igen Säure (Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure), in die Säureform der Sulfonsäure überführt. Gleichzeitig werden durch diese Behandlung ionische (Salze) und organische Verunreinigungen (Lösungsmittelreste) entfernt.

Alternativ kann die Ammoniumform der Membran durch thermische Spaltung der Ammoniumgruppe (Freisetzung von NH_3) in die Säureform übergeführt werden.

Wahlweise kann die nach der oben beschriebenen Vorbehandlung erhaltene Membran noch mit Wasser gespült werden.

Danach kann die Membran durch Erhitzen getrocknet werden, bis z.B. der Restgehalt an Lösungsmittel kleiner als 0,5 Gew.% beträgt.

Eine weitere bevorzugte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens betrifft die Herstellung einer Membran, worin die Lösung enthaltend 30 - 99,5 Gew.% des Salzes des sulfonierten Polyetherketons und 0,5 - 70 Gew.% des Polybenzimidazols in ein saugfähiges Vlies eingebracht wird, und das Lösungsmittel anschließend durch Verdampfen entfernt wird.

Die erfindungsgemäßen Membranen können naß und trocken zur Weiterverarbeitung eingesetzt werden.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung ohne diese zu begrenzen.

Beispiel 1:

Es wurden die Werte für die Protonenleitfähigkeit von Mischungen mit sulfoniertem PEK und PBI ermittelt. Das PEK wies einen IEC von 2,12 meq ($-\text{SO}_3\text{H}$)/g (Polymer) auf. Die Protonenleitfähigkeit wurde mit einer 4-Pol Anordnung gemessen. Das verwendete Elektrodenmaterial war Platin. Die Membran wurde während der Messung mit temperierten, vollentsalztem Wasser überströmt. Dicke und Breite der Membran wurden im naßen Zustand bei Raumtemperatur, nach der Behandlung mit

10 %iger Salpetersäure bei 40°C und Waschen mit vollentsalztem Wasser bei Raumtemperatur, bestimmt.

5

Das verwendete Meßgerät war ein Zahner IM 5d, umgerüstet für die Messung in einer 4-Pol Anordnung.

Die nachfolgende Tabelle zeigt die ermittelten Leitfähigkeitswerte für Membranen aus unterschiedlichen erfindungsgemäße Zusammensetzungen an.

Temperatur (°C)	5%PBI in PEKT2	6%PBI in PEKT2	7,5%PBI in PEKT2	10%PBI in PEKT2	20%PBI in PEKT2
	Leitf. (S/cm)	Leitf. (S/cm)	Leitf. (S/cm)	Leitf. (S/cm)	Leitf. (S/cm)
23	0,056282855	0,032303263	0,020937892	0,013605442	0,003425338
30	0,06373923	0,037894398	0,025139398	0,016196955	0,004068961
40	0,075557805	0,045612115	0,030444042	0,019729946	0,004964972
50	0,090157708	0,053875319	0,035936192	0,023627396	0,005839962
60	0,120093433	0,072562358	0,043677182	0,028423626	0,00668619
70	0,165000165	0,104427736	0,065316573	0,03554655	0,007445129
80	0,212844755	0,153029799	0,094613645	0,044791579	0,008032903
80	0,21159084	0,162716718	0,101837142	0,047391961	0,007758072
70	0,193606813	0,146548329	0,0927432	0,046527588	0,006821236
60	0,178111123	0,131412736	0,082758164	0,037013218	0,006063031
50	0,159793228		0,073186886	0,033942891	0,005317593
40	0,143398472	0,101506097	0,063428635	0,028582862	0,004400614
30	0,12434795		0,053606943	0,023420644	0,00363643
25	0,116734811	0,077666133	0,046482549	0,02159594	0,003248673

10

Beispiel 2: Herstellung der Blends am Beispiel der unter 1. eingesetzten Membran
Das gemahlene sulfonierte Polymer wurde in einen Überschuß an 1 molarer
Natronlauge eingetragen und bis auf eine Temperatur von 40 – 80°C erwärmt. Das
Natriumsalz des sulfonsauren Polymers wurde über eine Nutsche abgesaugt und
5 überschüssige Natronlauge abgepreßt. Schließlich wurde das Polymer neutral
gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Mit dem trocknen Polymer wurde mit Hilfe eines Zahnscheibenrührers eine 15-20
%ige Lösung in NMP hergestellt. Die klare Lösung wurde mit dem entsprechendem
10 Anteil einer 15%igen Lösung von PBI in DMAc (hergestellt nach EP-A-816,415)
versetzt und für mindestens 1 h mit einem Zahnscheibenrührer gerührt.

Nach der Filtration über ein PET-Tiefenfilter mit einer mittleren Porenweite von 0,7
µm bei 80°C wurde die Lösung auf eine Glasplatte durch Rakeln aufgebracht und in
einem Umlufttrockenschrank bei Temperaturen zwischen 80 und 140°C über Nacht
15 getrocknet.

Nach der Trocknung wurde die Folie von der Glasplatte getrennt und das
Natriumsalz durch Behandlung mit 1 molarer Schwefelsäure bei 40°C entfernt. Die
Membranen wurden mit vollentsalztem Wasser neutral gewaschen und getrocknet.

Beispiel 3: Sulfonierung von PEK

3,49 kg 98%ige Schwefelsäure wurden in einem beheizbaren
Doppelmantelreaktionsgefäß vorgelegt. Unter Rühren mit einer Zahnscheibe wurden
möglich schnell 400 g Victrex PEK in die Lösung eingetragen. Die Temperatur wurde
25 auf 50°C erhöht. Sobald eine klare, rote Lösung erhalten worden war, wurden 2,40
kg Oleum (20 % freies SO₃) zugegeben. Sobald der gewünschte Sulfonierungsgrad
(bei einem IEC von 2,12 meq (-SO₃H)/g (Polymer) etwa nach 1-2 Stunden) erreicht
worden war, wurde die Lösung auf 20°C abgekühlt und das Polymer in destilliertem
Wasser ausgefällt.

Das Polymer wurde abgesaugt, neutral gewaschen (Test mit BaCl₂-Lösung) und bei
60 – 120°C im Umlufttrockenschrank getrocknet.

Beispiel 4: Mechanische Daten der nach Beispiel 3 hergestellten Membranen

IEC des PEK	Gehalt an PBI [%]	E-Modul, 23°C, 50 % rel. Feuchte [MPa]	Reißdehnung [%]	E-Modul 60°C, Wasser* [MPa]	Reißdehnung [%]
2.12	0	695	121	7	200
2.12	5	1140	72	536	284
2.12	7.5	725	30	158	288
2.12	10	646	28	195	300
2.12	12.5	1445	111	124	370
2.12	17.5	636	26	110	231
2.12	20	1058	40	100	235

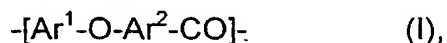
*gemessen in Wasser, E-Modul in Wasser bestimmt als Steigung der Tangente bei
1,2 MPa

5

Patentansprüche

1. Zusammensetzung enthaltend 30 - 99,5 Gew.% eines sulfonierten aromatischen Polyetherketons, das eine Ionenaustauscherkapazität von 1,3 bis 4,0 meq (-SO₃H)/g Polymer aufweist, und 0,5-70 Gew.% eines Polybenzimidazols.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das sulfonierte Polyetherketon die wiederkehrende Einheit der Formel I aufweist



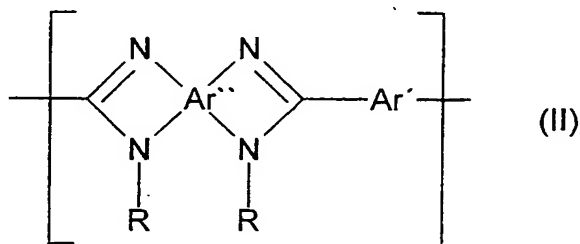
worin Ar¹ und Ar² unabhängig voneinander zweiwertige aromatische oder heteroaromatische, gegebenenfalls mit ein oder mehreren unter Einsatzbedingungen inerten einwertigen organischen Gruppen substituierte Reste sind, und wobei zumindest ein Teil der Reste Ar¹ und Ar² mit Resten der Formel -(SO₃)_wM substituiert ist, wobei M ein Metallkation der Wertigkeit w, ein Ammoniumkation oder insbesondere Wasserstoff ist und w eine ganze Zahl bedeutet, insbesondere 1 oder 2 ist.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß Ar¹ und Ar² Naphthylen oder insbesondere Phenylene sind.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß Ar¹ und Ar² mit ein bis vier Amino-, Alkohol-, Ether-, Alkyl-, Aryl-, Sulfonyl-, Phosphonyl-, Carbonyl-, Nitro-, Carbonsäuregruppen substituiert sind und/oder daß die Stickstoffatome des Polybenzimidazols mit diesen Gruppen substituiert sind.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das sulfonierte Polyetherketon eine Ionenaustauscherkapazität von 1,6 bis 2,9 meq (-SO₃H)/g Polymer aufweist.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polybenzimidazol die wiederkehrenden Struktureinheiten der Formel II aufweist



- 5 worin Ar'' ein vierwertiger aromatischer Rest, Ar' ein zweiwertiger aromatischer Rest und R Wasserstoff oder ein einwertiger inerter organischer Rest ist.

- 10 7. Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß Ar'' Phen-1,2,4,5-ylen oder Biphen-3,4,3',4'-ylen ist, Ar' 1,3- oder 1,4-Phenylene bedeutet und R Wasserstoff ist.

- 15 8. Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Polybenzimidazols in Abhängigkeit vom Sulfonierungsgrad des sulfonierten Polyetherketons nach folgender Formel III ausgewählt wird:

$$\text{Gewichtsprozent Polybenzimidazol} = 9,4 \times - 12,4 \pm (9,4 \times - 12,4) \times 0,5$$

(III),

- 20 wobei x die Ionenaustauscherkapazität des sulfonierten Polyetherketons in meq (-SO₃H)/g Polymer) bedeutet.

- 25 9. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Art und Menge des Polybenzimidazols und des sulfonierten Polyetherketons so ausgewählt werden, daß sich eine Lösung in N-Methylpyrrolidon mit einer Viskosität von 500 - 5000 mPas (gemessen bei 80°C in einer Lösung des Polymeren in NMP mit einem Rotationsviskosimeter nach Couette) herstellen

läßt.

- 5
10. Sulfoniertes aromatisches Polyetherketon vom Typ PEK, das eine Ionenaustauscher-kapazität von 1,3 bis 4,0 meq (-SO₃H)/g Polymer aufweist.
11. Membran enthaltend das Polyetherketon nach Anspruch 10 oder die Zusammensetzung nach Anspruch 1.
- 10 12. Membran nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß diese eine Dicke von wenigstens 5 µm, insbesondere von wenigstens 30 µm aufweist.
- 15 13. Membran nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß diese eine Ionenleitfähigkeit, gemessen in Kontakt mit flüssigem Wasser bei Raumtemperatur mit Hilfe der 4-Pol Impedanzspektroskopie bei einem Phasenwinkel $|\Theta| < 1^\circ$, von nicht unter 50 mS/cm aufweist.
- 20 14. Membran nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß diese nach einer 72-stündigen Behandlung in kochendem Wasser bei 100°C mechanisch stabil bleibt.
- 25 15. Membran nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß diese einen E-Modul (bestimmt als Steigung der Tangente bei 1,2 MPa) im trocknen Zustand bei 23°C und 50% rel. Feuchte von mindestens 600 MPa aufweist.
- 30 16. Membran nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß diese einen E-Modul (bestimmt als Steigung der Tangente bei 1,2 MPa) in Wasser bei 60°C von mindestens 90 MPa und eine Reißdehnung von über 200 % aufweist.
17. Membran nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß diese einen Restgehalt an Lösungsmittel von weniger als 0,5 Gew.% aufweist.
18. Membran nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß diese eine

Protonenleitfähigkeit von größer als 50 mS/cm in Kontakt mit Wasser bei Raumtemperatur aufweist.

- 5 19. Verfahren zur Herstellung der Membran nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß
- 10 a) eine Lösung enthaltend 30 - 99,5 Gew.% eines Salzes eines sulfonierten Polyetherketons und 0,5-70 Gew.% eines Polybenzimidazols oder des sulfonierten Polyetherketons vom Typ PEK durch Auflösen des oder der Polymeren in einem geeigneten organischen Lösungsmittel, insbesondere Dimethylsulfoxid, N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid oder N-Methyl-2-pyrrolidon hergestellt wird, und
- 15 b) diese Lösung nach an sich bekannten Verfahren, wie Gießen, Rakeln, Sprühen oder Schleudern zu einer Membran verformt wird.
- 20 20. Verfahren zur Herstellung einer Membran nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet daß die Membran nach der Herstellung durch Waschen in Wasser oder einer verdünnten 0,1 - 20 % igen Säure, wie Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, von restlichem Lösungsmittel und gegebenenfalls weiteren vorliegenden wasserlöslichen Verunreinigungen befreit wird.
- 25 21. Verfahren zur Herstellung einer Membran nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Membran durch Erhitzen getrocknet wird, bis der Restgehalt an Lösungsmittel kleiner als 0,5 Gew.% beträgt.
- 30 22. Verfahren zur Herstellung einer Membran nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung enthaltend 30 - 99,5 Gew.% des Salzes des sulfonierten Polyetherketons und 0,5 - 70 Gew.% des Polybenzimidazols in ein saugfähiges Vlies eingebracht wird, und daß das Lösungsmittel

anschließend durch Verdampfen entfernt wird.

- 5 23. Verwendung der Membran nach Anspruch 11 für den Einsatz in
Brennstoffzellen, insbesondere für den Einsatz in Direkt-Methanol-
Brennstoffzellen.
24. Verwendung der Membran nach Anspruch 11 für den Einsatz in
Hochleistungs-kondensatoren.
- 10 25. Verwendung der Membran nach Anspruch 11 für den Einsatz in der
Elektrodialyse oder in der Ultrafiltration.

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷: B01D 71/52, C08L 71/00, C08G 73/18, C08J 5/22, H01M 8/02, B01J 39/18, B01D 61/14, 61/42	A3	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/27513 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. Mai 2000 (18.05.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/08084 (22) Internationales Anmeldedatum: 26. Oktober 1999 (26.10.99) (30) Prioritätsdaten: 198 51 498.0 9. November 1998 (09.11.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): AXIVA GMBH [DE/DE]; D-65926 Frankfurt am Main (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SOCZKA-GUTH, Thomas [DE/DE]; Sophie-Reinheimer-Strasse 12, D-65719 Hofheim (DE). FRANK, Georg [DE/DE]; Stäudach 164, D-72074 Tübingen (DE). BAURMEISTER, Jochen [DE/DE]; Wiesenredder 15a, D-24340 Eckernförde (DE). PAWLIK, Jürgen [DE/DE]; Geierskopfweg 18, D-65931 Frankfurt (DE). KNAUF, Rüdiger [DE/DE]; Amselweg 2a, D-65582 Aull (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, CN, CZ, IN, JP, KR, MX, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> (88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenbe- richts: 31. August 2000 (31.08.00)	
(54) Title: POLYMER COMPOSITION, MEMBRANE CONTAINING SAID COMPOSITION, METHOD FOR THE PRODUCTION AND USE THEREOF (54) Bezeichnung: POLYMERZUSAMMENSETZUNG, MEMBRAN ENTHALTEND DIESE, VERFAHREN ZU DEREN HERSTEL- LUNG UND DEREN VERWENDUNG (57) Abstract Disclosed is a composition containing 30–95 wt.% sulphonated aromatic polyether ketone with an ion exchanger capacity of 1.3–4.0. meq (–SO ₃ H)/g polymer, and 0.5–70 wt.% polybenzimidazol. The inventive composition can be processed into membranes like the PEK–type of sulphonated polyether ketone. Preferably, said membranes are used in fuel cells. (57) Zusammenfassung Beschrieben wird eine Zusammensetzung, enthaltend 30–99,5 Gew.-% eines sulfonierten aromatischen Polyetherketons, das eine Ionenaustauscherkapazität von 1,3 bis 4,0 meq (–SO ₃ H)/g Polymer aufweist, und 0,5–70 Gew.-% eines Polybenzimidazols. Diese Zusammensetzung läßt sich, ebenso wie ein sulfoniertes Polyetherketon vom Typ PEK zu Membranen verarbeiten, welche vorzugsweise in Brennstoffzellen zum Einsatz kommen.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauritanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/08084

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01D71/52 C08L71/00 C08G73/18 C08J5/22 H01M8/02
B01J39/18 B01D61/14 B01D61/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D C08L C08G C08J B01J H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96 29360 A (CLAUSS JOACHIM ;DECKERS GREGOR (DE); HOECHST AG (DE); WITTELER HEL) 26 September 1996 (1996-09-26) cited in the application page 1, paragraph 1 page 7, line 6 -page 9, line 2 page 14, line 3 - line 14 page 20 -page 21; claims 1,4,18; table 3	10-12, 19,23,25
Y		1-9
Y	EP 0 816 415 A (HOECHST JAPAN) 7 January 1998 (1998-01-07) page 2, line 27 -page 4, line 36; claims 1-8; example 1	1-9
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 May 2000

Date of mailing of the international search report

22/05/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Edmueller, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/08084

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98 07164 A (KREUER KLAUS DIETER ;FRANK GEORG (DE); FUCHS ANNETTE (DE); MAIER J) 19 February 1998 (1998-02-19) cited in the application page 2, last line -page 3, line 13 page 4, line 6 - line 12 page 5, paragraph 4 -page 5, last line page 6, line 9 - line 10	1,11,12, 23
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199148 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A26, AN 1991-349040 XP002137337 & JP 03 232536 A (TOKYO ELECTRIC POWER CO) , 16 October 1991 (1991-10-16) abstract	10-18
X	JOURNAL OF POLYMER SCIENCE: POLYMER CHEMISTRY EDITION , vol. 23, 1985, pages 2205-2223, XP000601636 cited in the application in particular page 2212, Point "Sulfonation of the Polymers" and Table IV	10
A	EP 0 688 824 A (HOECHST AG) 27 December 1995 (1995-12-27) cited in the application page 2, line 1 - line 3 page 2, line 42 -page 6, line 13; examples 1-22	1-25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/08084

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9629360	A	26-09-1996	DE 19510026 A DE 19545642 A DE 19548423 A DE 19610303 A CA 2215911 A EP 0815160 A JP 11502249 T	26-09-1996 12-06-1997 26-06-1997 25-09-1997 26-09-1996 07-01-1998 23-02-1999
EP 0816415	A	07-01-1998	JP 10017669 A CA 2209079 A US 5902876 A	20-01-1998 05-01-1998 11-05-1999
WO 9807164	A	19-02-1998	DE 19632285 A EP 0917716 A	19-02-1998 26-05-1999
JP 3232536	A	16-10-1991	NONE	
EP 0688824	A	27-12-1995	DE 4422158 A JP 8020716 A US 5834566 A	04-01-1996 23-01-1996 10-11-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/08084

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01D71/52 C08L71/00 C08G73/18 C08J5/22 H01M8/02
B01J39/18 B01D61/14 B01D61/42

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01D C08L C08G C08J B01J H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 96 29360 A (CLAUSS JOACHIM ;DECKERS GREGOR (DE); HOECHST AG (DE); WITTELER HEL) 26. September 1996 (1996-09-26) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Absatz 1 Seite 7, Zeile 6 -Seite 9, Zeile 2 Seite 14, Zeile 3 - Zeile 14 Seite 20 -Seite 21; Ansprüche 1,4,18; Tabelle 3	10-12, 19,23,25
Y		1-9
Y	EP 0 816 415 A (HOECHST JAPAN) 7. Januar 1998 (1998-01-07) Seite 2, Zeile 27 -Seite 4, Zeile 36; Ansprüche 1-8; Beispiel 1	1-9
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. Mai 2000

Abmeldedatum des internationalen Recherchenberichts

22/05/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Edmueller, P